ÇH.

**%82000-338674** 

ル茲又は間頃式数化木業基を費し、個し、Rii~Riiの ル茲又は脂環式做化水素基を設す。R11~R15は、各々 独立に、炭茶数1~4個の、面倒もしくは分岐のアルキ うち少なくとも1つは暗環式炭化水素基を投す。

(化2)

9

Ē

水殻基を表す。ただし、Ri~Riのうち少なくとも1つ は1~4個の炭素原子を有する直倒もしくは分枝のアル キル基を殺す。Ri~Riは、各々迦立に、水霖原子又は 一般式 (11) 中: Riは、水器原子、ハロゲン原子又

[精水項2] 前記(ロ)の樹脂が、更に下配一般式() を怜徴とする耕水項1に配収の遺珠外換臨光用ポジ型フ 11)で示される茲を有する繰り返し単位を含有すること オトレジスト組成物。 は、水磁器を数す。

Ê

段案数1~4個のアルキル基を投す。m、nは、各々独 立に0から3の監数を殺し、m+nは、2以上6以下で 一般式(III)中;Ra~Reは各々独立に、水器原子、

[発明の詳細な説明]

マイクロチップの製造等の超マイクロリングラフィプロ セスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使 る。更に詳しくは、エキジアレーザー光を含む道紫外線 【発明の属する技術分野】本発明は、個LS1や高容量 留板、特に250mmの設長の光を使用して高精細化し 用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであ [000] \$

たパターンを形成しうるポツ型フォトレジスト超成物に 関するものである。 [0002]

フェクロン以下の数値から成る超級値パターンの加工が 【従来の技術】近年、魚積回路はその塩積度を益々高め 必要とされるようになってきた。その必要性を消たすた ており、超LS1等の半導体基板の製造に於いてはハー

(11)特許出歐公朗番号 報(A) ধ 盂 開特 -(2) (19) 日本国格群庁 (JP)

特開2000-338674

(P2000-338674A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

1-17-1 (物場)

(51) Int C.

4 1 0 0 2 2H025 4 J 1 0 0 601 7/039 8/12 C08L 33/06 G 0 3 F C08F **2**88 C08F 8/12 C08L 33/06 G03F

(全 38 頁) 審査請求 未請求 競求項の数2 OL

幹岡県鎌原郡吉田町711所4000番地 富土平 神奈川県南足紙市中衙210番地 富士写真フィルム株式会社 佐藤 健一郎 (1) 出國人 000005201 (72) 発明者 平成11年5月26日(1999.6.28) **梅**園平11-146775

(21) 田田田中

(22) 此頃日

其フイルム株式会社内

児玉 邦政 (72) 発明者

静岡県梅原郡吉田町川原4000番地 富士琴

東フイルム株式会社内 (74) 代理人

100073874

**<b>井理士 获斯 平 (外4名)** 

母株耳に嵌く

(54) 【発明の名称】 遠架外線魔光用ボジ型フォトレジスト組成物

[解決手段] 活性光線又は放射線の照射により敵を発 返し単位及び特定の繰り返し単位を含有し、敵の作用に より分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含 生する化合物、ならびに(ロ)脂環式炭化水繁構造を含 む茲で保護された特定のアルカリ可容性基を有する繰り

【限因】 遠紫外光、とくにA r Fエキシマレーザー光 を使用する上記ミクロフォトファブリケーション本来の 性能向上技術の限組を解決されたポジ型フォトレジスト パターンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遠 紫外協區光用ポジ型フォトレジスト超成物を提供するこ 国成物を提供することにあり、具体的には、孤立ライン

有する遺紫外線腐光用ポジ型フォトレジスト組成物が提

特件領状の範囲

「韓求項1] (イ) 活性光線又は放射線の照射により 1)~ (p V I) で安される脂環式炭化水繁保造を含む 基のうち少なくとも1 つで保護されたアルカリ可溶性基 を有する繰り返し単位及び下配一般式(11)で安される **繰り返し単位を含み、酸の作用により分解しアルカリに** 対する路解性が増加する樹脂、を含有することを特徴と 数を発生する化合物、ならびに(n)下配一般式(p する遺集外級臨光用ポジ型フォトレジスト組成物。

1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R11、R11のい ずれかは炭素数1~4個の、直倒もしくは分岐のアルキ

2

ક્ર

-校式 (p I) ~ (p V I) 中; Riiは、メチル基、エ チル基、nープロピル基、インプロピル基、nープチル 段素原子とともに脂環式炭化水業基を形成するのに必要 つ、もしくはRis、Risのいずれかは賠償式数化水業基 を表す。Rii~Riiは、各々独立に、水発原子、炭穀数 1~4個の、直倒もしくは分岐のアルキル基叉は脂頃式 **炭化水素基を表し、但し、R11~R11のうち少なくとも** ~4個の、直倒もしくは分核のアルキル茲又は脂頃式鼓 な原子団を表す。Rい~Rいは、各々独立に、炭素数1 化水粱基を扱し、個し、R11~R11のうち少なくとも1 基、イソブチル茲又はsecーブチル基を表し、2は、

20

剤とアルカリ可格性制脂と上配低分子化合物を含有する を有する低分子化合物を含有する。 3成分系は光酸発生 る。 2. 5成分系はこうした2成分系に更に敵分解性基 る基(放分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂であ 解して、協語のアルカリ現像液中への溶解性を増加させ 合わせている。腹バインダー協問は、酸の作用により分 できる。 2成分系は、光分解により酸を発生する化合物 系、2. 5成分系、3成分系の3種類に大別することが (以後、光欧発生剤という) とパインダー樹脂とを組み 【0003】一般に化学増幅系ワジストは、選称2成分

リャーを用いたワジスト組成物が提案されている。 特朗 問題があり、なお改藝を要する点が多い。 れに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォ になお吸光度が大き過ぎるために感度が思い。さらにそ ArFエキシトフーザーを光顔に用いるときは、本質的 保辱に追案されている。 これらは、KェFエキシャレー MP3-206458号、特MP2-19847号各公 基とする同様の組成物が的開平2-209977号、特 オキシ基や p ーテトラヒドロピラニルオキシ基を敵分解 繋鉢が木の倒ためる。 木のほか ニーントキシカバボリバ **平4-219757号、特開平5-281745号各公** 平2-141636号、約四平2-19847号、約四 に保護甚としてアセタール甚やケタール甚を導入したポ に称
に
光
段
氏
の
少
な
い
た
ド
ロ
ホ
シ
ス
ル
フ
ン
然
の
共
ジ
ト
ー らに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、 線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でな ーカス群谷度の劣化、パターンプロファイバの劣化等の ザーの248 n mの光を用いる場合には適していても、 【0004】 上記化学増幅基レジストは紫外級や過紫外

素部位が導入された樹脂が概案されている。そのような 合させた御淵が挙げられる。 有する単垂体を脂環式炭化水素基を有する単最体と共宜 樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボ ては、ドライエッチング開始守与の日约の問題式政治水 ン酸部位を有する単型体や水酸基やシアノ基を分子内に 【0006】AェF光数用のフォトレジスト組成物とし

**船頂式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主要** として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチンク 【0006】一方、前記アクリレート系単点体の関数に

耐性付与する方法も検討されている。 -90637号、約開平10-161313号各公報に [0007] また、竹房平8-73173号、竹房平8

3-

ö

は、脂质式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基 09632号公報には、極性基含有助環式官能基と敵分 用いたレジスト材料が記載されている。特別平11-1 と、そのアバカリ回俗在拠が殴により脱離した、アバカ 解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが リ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を

内に同時に脂別族の環状炭化水素基を含有することが一 ストに用いられる、敵分解性基を含有する樹脂は、分子 勢が望まれている。 般的である。上記の技術では未だ不十分な点が多く、改 【0008】以上のように、適紫外線露光用フォトレジ

6

はなく、レジストによるその解決方法は明確ではないの が現状である。特に、前途の脂類甚を含有するレジスト **再現させることは、光学的な要因により必ずしも容易で** って解釈することは頑張である。しかし、滔立ラインを ラチチュードが広いことがある。デバイスには西立ライ ており、その一つに西立ラインパターンのデフォーカス **呉においては、四立パターンのデフォーカスラチチュー** ンが存在する。このため、四立ラインを高い耳現性をも ンが含まれるため、レジストには値々の性能が求められ ドが吹く、改善が留まれている。 【0009】最近のデバイスの傾向として様々なパター

20

ンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遺類外線 数光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにあ を協併することにあり、具体的には、磁立ラインパター する上記:クロフォトファブリケーション本来の性能向 は、遠媒外光、とくにArFエキシャレーザー光を使用 上技術の課題を解決されたポジ型フォトワジスト組成物 【発明が解決しようとする瞑題】従って、本発明の目的 [0010]

ö

即ち、上記目的は下記構成によって達成される。 発明の目的が連成されることを知り、本発明に至った。 した結果、特定の配分解性樹脂を用いることにより、本 学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討 【0012】(1)(イ)活性光線又は放射線の照射に 【原題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化

リに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特 住甚を有する繰り返し単位及び下記一般式(II)で表さ より般を発生する化合物、ならびに(ロ)下記一般式 数とする過数外線線光用ボジ型フォトワジスト組成物 れる繰り返し単位を含み、敵の作用により分解しアルカ 含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可能 (pl)~(pVI)で教される脳環式炭化水素構造を

宴

Ē

**将朋2000-338674** 

70

は分岐のアルキル基又は脂原式炭化水素基を表す。 Rea 環式炭化水素基を表す。R11~R11は、各々独立に、水 成するのに必要な原子団を表す。R11~R11は、各々想 素原子、炭素数1~4個の、直虧もしくは分岐のアルキ 基又は脂原式炭化水素基を表し、但し、Rna~Rnaのう 立に、炭素数1~4個の、直倒もしへは分枝のアルギル を表し、乙は、炭素原子とともに脂環式炭化水素甚を形 基、nープチル基、イソプチル基又はsecープチル基 R::, R::のいずれかは炭素数1~4個の、底敷もしく うち少なくとも1つは阻環式炭化水素基を表す。また、 ル甚又は脂環式炭化水素甚を衰し、但し、Rin~Riiの ち少なくとも1つ、もしくはRis、Risのいずれかは照 メチル基、ユチル基、nープロアル基、インプロアル は分岐のアルキル甚又は脂環式故化水素基を表し、但 ~Rasit、各々独立に、炭素数1~4個の、直倒もしく し、Rnn~Rnnのうち少なくとも1つは脂環式炭化水井 【0014】→放式 (p l) ~ (p V l) 中; Rnは. [0015]

3

9

なくとも1つは、水酸基を表す。 水素原子又は水酸基を表す。ただし、Ri~Riのうち少 は分岐のアルキル基を載す。Ri~Riは、各々当立に、 ロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直顧もしく 【0016】一般式 (11) 中; Rilt、水無原子、ハ

フルスで活成を とする前記(1)に記載の選繫外級成光用ポジ型フォー 示される甚を有する繰り返し単位を含有することを物質 (2) 前記[ロ]の樹脂が、更に下記一般式(111)で

ö [0017]

(化6)

$$\begin{pmatrix}
Rb \\
Rc
\\
Rc
\\
Re
\\
Re
\\
n$$
(III

ö m、nは、各々拠立にOから3の整数を表し、m+n は、2以上6以下である。 に、水素原子、放素数1~4個のアルキル基を表す。 [0018] - 放式(III)中: R · ~ R oは各々独立

しいて評価に説明する。 【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物に

始烈、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロ 発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生す nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、B線、h レジスト尊に使用されている公知の光(400~200 は、光カチオン重合の光明始剤、光ラジカル重合の光開 る化合物である。本発明で使用される光酸発生剤として 化合物 (光酸発生剂) >本発明で用いられる (イ) 光酸 < (イ) 括性光線又は放射線の照射により放を発生する

塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム 生剤としては、たとえばジアソニウム塩、アンモニウム 【0020】また、その他の本発明に用いられる光検発

に選択して使用することができる。

により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜 ヤワーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンパーム 線、一線、Krドエキシャレーザー光)、Arドエキシ

塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩

+

特別2000-338674

[0021] & 5[CV. N. R. Pillai, Synthasis, (1), 1(198 特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に配像の光 【0022】上記電子線の照射により分解して酸を発生 する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて 0), A. Abad etal, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D. H. R. Barton etal, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970), 米図 により敵を発生する化合物も使用することができる。 以下に脱明する。

(1) トリハロメチル基が찥換した下配一般式 (PAG 1) で扱されるオキサゾール誘導体または一般式 (PA

G2) で安されるSートリアジン誘導体。 [0023] [487]

をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。 具体的 には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定 ール基、アルケニル基、R101は置換もしくは未置換の アリール基、アルケニル基、アルキル基、一C (Y) 3 [0024] 式中、R<sup>101</sup>は屋後もしくは未置換のアリ されるものではない。 [0025] 97

- CHOHOL > CH-CH-C, -CH-CH-C )-G-G-C

[0026] (2) 下記の一般式 (PAG3) で発され 40 \* [0027] (K9) るヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で扱され るスルホニウム塩。

[0028] ここで式Ar'、Ar'は各々独立に屋換も 205は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、 しくは未置換のアリール基を示す。R<sup>204</sup>、R

50 As Fer, PFer, SbFer, S1Fer, C104-, [0029] 2-は対アニオンを示し、例えばBFィ-、 アリール基を示す。

-9-

(化11)

CF1SO1-母のパーフルオロアルカンスルホン餃アニ オン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが スルホン位アニオン、アントラキノンスルホン位 アニ フタレンー1ースルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族 **ギン、ペンタファギロペンポンスパギン酸アコギン、ナ** 3 して結合してもよい。 特別2000-338674

\*よびAr1、Ar1はそれぞれの単結合または置換甚を介 れるが、これらに限定されるものではない。 【0031】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

(

(化10) [0032]

[0030] \$\text{\$\exiting}\$}}\$} \ext{\$\text{\$\exitin{\$\text{\$\exitin{\$\text{\$\tinit{\$\text{\$\exitin{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\texitin}\$\exitint{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\text{\$\e

(PAG3-1)

これらに限定されるものではない。

(PAGJ-7) (Px63-5)

(PAG3-9)

(PAG3-8)

-осн<sub>3</sub> (Риш-11) (PAG3-10)

[0034] [化12]

C,F,SO,

(PAG3-21)

$$F_{5}C - \left( \begin{array}{c} -1 & \oplus \\ -1$$

1 8 1

-1-

特別2000-338674

⊜

S CF, SO, C

[0036]

**時間2000-338674** 

9

[0035] [化13]

$$( \bigcap_{3}^{II} + S^{\Theta} C_{12}H_{13} )$$

$$( \bigcap_{4}^{II} + S^{\Theta} C_{14} )$$

$$( \bigcap_{4}^{II}$$

<u>2</u>

特別2000-338674

特別2000-338674 20

 $\text{ch}_{2}\text{ch}_{3}\text{ch}_{4}\text{ch}_{5}\text{ch}_{6} - \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle_{3} = \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle_{3} = \left\langle \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \right\rangle_{3}$ 

C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>S<sub>0</sub> PF<sub>8</sub> O C<sub>19</sub>H<sub>2</sub>S<sub>0</sub> So<sub>2</sub>O (1946-29)

(PAG4-23)

· [{£15]

[0037]

[0038]

 $\left( \bigcirc \right)_{3}$  so  $c_{4}$   $c_{5}$  so  $\circ$ 

(PAG4-3G)

}—сн<sub>5</sub> с<sub>в</sub>г,,50<sup>9</sup> (РАС4-35)

F (PAG4-33)

(PAG4-32)

CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

i, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970), E. Goethaa etal., Bul 1. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964) , H. M. Leicester, J. A. 30 れる上記オニウム塩は公知であり、例えばJ. W. Knapczyk etal, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycok eta [0039] —股式 (PAG3) 、 (PAG4) で示さ

40 および何4,247,473号、韓間昭53-101,331号等に記載の me. Chem. Soc. , 51, 3587 (1929) 、 J. V. Crivello etal, J. Po lym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米因特許第2, 807, 648 号 ジスルホン防導体または一般式 (PAG6) で表される 方法により合成することができる。 [0040] (3) 下記一般式 (PAG5) で表される

イベノメバボボート誘導体。 (化17) [0041]

-12-

**時間2000-338674** 

**粉阅2000-338674** 

3

くは未留後のアルキレン茲、アルケニレン甚、アリーレ 未冒換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もし ン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げら \*くは未置換のブリール基を示す。Riotは置換もしくは れるが、これらに限定されるものではない。 [0043] [化18]

A-- SO2-SO2-A" R200-SO

(PAGS)

[0042] 式中、Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>4</sup>は各々独立に置換もし\* )-65-65-(

(PAGS-5)

(PAG5-9)

-- sos---( (PAG5-11)

(H)-205-205-(H)

(K19)

[0045]

[{K20]

(

(PAG7-3)

â

【化22】

ö ストの光製収が高へなりすが、プロファイバの隠れや、 酸発生剤の筋加量が、0.001度量%より少ないと感 の固形分を基準として、通常の、001~40重量%の 度が低くなり、また添加量が40国量%より多いとレジ に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。光 筋囲で用いられ、好ましくは0.01~20**重量%、**更 【0050】これらの光啟発生剤の添加量は、組成物中

15-

プロセス (称にベーク) トージンが狭へなり好ましへな

特別2000-338674

溶性側周」ともいう) は、上記一般式 (p 1) ~ (p V 返し単位及び上記一般式 (II) で表される繰り返し単位 溶解性が増加する樹脂(以下、単に「(ロ)アルカリ可 対する溶解性が増加する樹脂>本系明の組成物に用いら くとも1つで保腹されたアルカリ可溶性基を有する繰り れる上配(ロ)酸の作用により分解しアルカリに対する 1) で表される阻壌式炭化水素構造を含む基のうち少な 【0051】<(ロ)酸の作用により分解しアルカリに

**バ岳、インプロピル岳、ロープチル岳、インプチル島。** 12~R2sにおけるアルキル基としては、直換もしくは非 いは2と放素原子が形成する脂環式放化水素基として 素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキ ル基としては、例えばメチル基、エチル基、nープロピ する直儺もしくは分岐のアルキル甚を表す。そのアルキ 【0053】R11~R21における脂環式炭化水素基ある ルポコル基、ニトロ基等を挙げることができる。 シ巂、シアノ蟇、水殻蕗、カルボキシ甚、アルコキシカ ~4幅のアルコキツ塔、ハロダン原子(フッ葉原子、塩 た、上記アルキル基の更なる屋袋基としては、皮素数 1 s e c ープチル基、 t ープチル基等が挙げられる。ま 置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有 [0052]一般式 (p1) ~ (pV1) において、R

数は6~30個が好ましく、特に放素数7~25個が好 ましい。これらの阻環式設化水素基は置換基を有してい 30 5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシ は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数 ち、脂類式部分の構造例を示す。 てもよい。以下に、脂质式炔化水素構造を含む基のう クロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素

[化23] [0054]

-16-

100561 (1425) 【0067】本発明においては、上配脂項式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、オカリン投基、トリンクのデカニル基、テトランのドデカニル基、ナトランのロドデカニル基、シクロオクテル基、シクロデカニル基、シクロオクテル基、シクロデカニル基、シクロイテカニル基、シクロイテカニル基、サイロール基、シクロイデルには、アグマンテル基、デクロへデチルに基、シクロイデルに基、ファロデカニル基、シクロイデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基、シクロデカニルを表、シクロデカニルを表、シクロデカニルを表、シクロデカニルを表。シクロデカニルを表

「10058」これらの脂肪式的化水素器の屋積基として は、アルキル基、屋袋アルキル基、ハログン原子、水酸 基、アルコキン基、カルボキシル基、アルコキシカルボ ニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エ チル基、プロドル基、インプロドル番、ブチル器等の底 級アルキル基が向まして、更に好ましてはメチル基、エ チルム、プロドル基、インプロドル番、ブチル器等の底 級アルキル基が向まして、更に好ましてはメチル基、エ チルム、プロドル基、インプロビル基である。屋袋アル キル部の屋積基としては、水段基、ハログン原子、アル コキン基を挙げることができる。菓ブルコキシ基として はメトキン基、エトキン基、プロボキシ基、ブトキン基 等の改換業数1~4個のものを挙げることができる。

**特開2000-338674** 

**校式 (p 1) ~ (p V 1) で示される得遠で保護される アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知 の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、 スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げら** 

れ、好ましくはカルボン協基、スルボン酸基である。上 配創間における一般式(p 1)~ (p V 1) で示される 得道で保護されたアルカリ可容性基としては、好ましく は下記一般式 (p V 1 1)~ (p X 1) で表される基が 挙げられる。

[0000]

[0061] ここで、R11~R11ならびにZは、それぞれ的配定機に同じである。上記(ロ)アルカリ可溶性曲脂を構成する、一数式(p1)~(pV1)で示される滑道で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下配一数式(pA)で示される繰り返し単位が身ましい。

[0062] [1227]

基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりな名群から潜

択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを扱

サン払、値換アルキレン払、エーテル払、チオエーテル

す。Raは、上記式(bl)~(bkl) のいずれかの基を投す。以下、一般式 (b A) で示される繰り返し単位に相

当するモノマーの具体例を示す。

[0064]

**特朗2000-338674** 

(18)

【0063】一枚式(pA)中、Rは、水発原子、ハログン原子又は放棄数1~4の配換もしくは非匯換の匝鎖もしくは分類のアルキル猛を要す。複数のRは、各々同じでも異なっていてもよい。A・は、単結合、アルキレ \*

-11-

【0059】上記 (a) アルカリ可溶性樹脂における一

-19

**停閒2000-338674** 

-20-

**怜阳2000-338674** 

(22)

\* [0076] 上記式中, Ra, Rb, r1は、後述のも のと同義である。mは1~3の数である。本語明におけ る(ロ)アルカリ可称性協協は、他の共宜合成分として に、更に他の共血合成分を含んでいてもよい。このよう な共血合成分として下配一数式(111-a)~(111-d)で示さ れる繰り返し単位が挙げられる。これにより、レジスト

一般式(111)で示される話を有する繰り返し単位以外

=

[0070] (ロ) アルカリ可溶性樹脂は、前配一般式 (11) で数される繰り返し単位を含む。一般式 (11) に **伏あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エ** (例えば、フッ素原子、塩葉原子、臭葉原子、ヨウ葉原 ブチル、sec-ブチル、1-ブチル筍を挙げることが できる。アルキル茲は僅換されていてもよく、環換基と 子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、木酸基、カ **トポキツ茲、T ルコキシカルボニル基、ニトロ猫等を挙** フッ雰原子、塩霖原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げる チル、ロープロピル、インプロピル、ローブチル、イン らけるR・のアルキル基としては、炭紫数1~4の直鎖 しては、段繁数1~4のアルコキシ基、ハロゲン原子 げることができる。上記Riのハロゲン原子としては、

に、Ri~Riの少なくとも一つは、水殻基であり、好ま しくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より [0071] → 数式 (三) において、既に述べたよう **みましくはモノヒドロキツ体である。** ことができる。

に、他の繰り返し単位を含んでもよい。このような他の 【0072】(ロ)アルカリ可格性樹脂は、上記一般式 (pl)~(pVI)で示される脳環式炭化水業構造を (A1) で扱される繰り返し単位である。これを含むこ 含む岳で保護されたアルカリ可容性基を有する繰り返し 繰り返し単位としては、前記一般式(111)で示される基 を有する繰り返し単位であり、好ましくは下配一般式 単位及び一般式 (11) で数される繰り返し単位以外 とにより、本発明の効果がより顕著になるばかりでな

り、mの好ましい値は0又は1であり、nの好ましい値 a~Reの好ましいものは、水森原子、メチル基であ H. 1, 2, 3TB5.

[0073]

[f234]

[0074] -般式 (AI) 中、R、A" は上記一般式 される基を投す。A'の好ましいものは、単結合、炭素 茲、エステル茲の単独、あるいはこれらの基を2つ以上 組み合わせた2価の基が挙げられる。 岐2 つ以上組み合 わせた2個の基として好ましい俳谐は、下配構造のもの (pA) の場合と同義である。Bは、一般式(III)で示 数1~100アルギャン猫、エーテク類、カケボニグ が挙げられる。

[0075]

[0077] 9

の親水性が増し、密着性等が向上する。

(PH)

能話のいずれかを数す。 COO-R15-502-0-R16 z [0078] 上記式中、Riは、前記と同義である。Re ~Rivは各々独立に水業原子または置換基を有していて もよいアルキル基を表す。Rは、水森原子あるいは、屋 0の整数を扱す。Xは、単結合又は、躍換基を有してい てもよい、アルキレン基、頃状アルキレン基、アリーレ ン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルポニ ル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウ レタン基、ウレア基からなる群から遺択される単独、あ 基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1~1 れ、数の作用により分解しない2価の基を表す。2は、 **換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル** るいはこれらの基の少なくとも2つ以上が超み合わさ

単結合、エーテル基、エステル基、アミド茲、アルキレ ン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を設す。 R13 は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれら 基、アリーレン茲、又はこれらを超み合わせた2価の茲 す。Risは、水紫原子あるいは、屋袋基を有していても リール基又はアラルキル甚を殺す。Aは、下配に示す官 **弘、環状アルキル茲、アリール茲又はアラルキル猛を投** よい、アルキル基、母状アルキル茲、アルケニル茲、ア を組み合わせた2個の基を投す。Risは、アルキレン を殺す。Risは置換茲を有していてもよい、アルキル

く、感度が若しく向上する。一般式(III)において、R

特別2000-338674

-SO2-NH-SO2-

\* ボバコル湖、ボロコル湖、トリンクロアカコル湖、ジン が挙げられる。Rigのアルケニル払としては、投票数2 デカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。 →の環状のアルキル基としては、放素数3~30個のも ニル基、3ーオキソシクロヘキセニル基、3ーオキソシ ~6個のアルケニル揺が挙げられ、具体的にはアニル ていてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等 は、炭素数7~20個のものが挙げられ、価値基を有し もよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基 素数6~20個のものが挙げられ、関換基を有していて 猫、インメンチル苺、ネオメンチル苺、テトラシクロド の直倒状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好まし プキグ格が好まして、より好ましては反素数1~10個 クロベンテリル想、3ーギキンインデリル影像が影げら 格、ヘキセニル格、ツクロベンテニル格、ツクロヘキセ 基、プロペコル語、アリル語、プテコル語、ペンテコル 等が挙げられる。R、Rn、Rnのアラルキル甚として クロベンチリ丙楠、ノボラナンリボギシ丼、メンチラ ペンチル語、シクロヘキシル語、アダャンチル語、ノル のが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロ オクチル基、ノニル塔、デシル基である。 R、 Rri、 R 热、nープチル基、イソプチル基、secープチル基、 へはメチラ塩、メチラ塩、プロプラ塩、インプロプラ としては、炭素数1~12個の直側状あるいは分岐状プ 換基を有していてもよい。直顧状、分岐状のアルキル基 としては、直倒状、分枝状のアルキル塔が挙げられ、備 [0081] R、Rn、RnのTリール基としては、炭 1ー ノチ 万枯、ヘンチ 万枯、ヘキシ 万枯、ヘンチ 万枯、 【0080】Ri~Ria、R、Ria、Riaのアルキル描 ä

> れる。これらのうち頃状のアルケニル基は、酸素原子を 含んでいてもよい。

20 げられる。X、Z、Ria、Risにおけるアルキレン基と は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アル は、炭素数6~10個のものが挙げられ、屋換基を有し 般の作用により分解しない2個の基が挙げられる。 - [C (Ra)(Rb)] t1-しては、下記式で表される基を挙げることができる。 しては、前途の環状アルキル基が2値になったものが単 ナフチワン括算が挙げられる。Xの原状アパキワン格と ていてもよい。具体的にはフェニフン基、ドリフン基 基を表す。X、Ris.Risにおいてアリーワン塔とした ン甚、アリーレン甚、又はこれらを組み合わせた2個の れらを組み合わせた2個の基を表す。Risは、アルキレ Raiは、単粒合、アパキワン樹、アリーワン樹、又はい キレン塔、又はこれらを担み合わせた2個の基を表す。 いはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、 タン基、クレア基からなる群から選択される単独、ある 茲、エステル基、アミド茲、スルフォンアミド茲、ウレ あるいは、エーテル茲、チオエーテル基、カルボニル よい、アルキレン塔、環状アルキレン塔、アリーレン塔 【0082】 巡結勘Xとしては、 **服**換勘を有していても

式中、Ra、Rbは、水葉原子、アルキル基、屋後アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキン基を教し、 阿者は同一でも異なっていてもよい、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロビル基、インプロビル基、プチル基等の原格アルキル基が引まして、更に引ましてはメチル基、ロゲン原子、アルコキン基を参げることができる。アルコキン基としては、メトキシ基としては、メトキン基のの表表しては、塩物も多数に、フレガンの子、アルコキン基としては、メトキシ基、プロボキン基、プトキン基等の段素数1~4個のものを挙げることができる。アルコキン基としては、メトキシーをのを表することができる。アルコキン基のの表表にしては、塩物のを表することができる。「は1~10の整数を表す。連結基Xの具体例を以下に示すが未発用の内容がこれらに限定されるものではない。

10084]上記アルキル甚、環状アルキル甚、アルケニル甚、アリール甚、アリール甚、アリール甚、アルキル甚、原状アルキレン甚、原状アルキレン甚、アリーレン芸における更なる屋頂患としては、カルボキシル甚、アンルオキン甚、シアノ母、アルキル甚、屋機アルキル活、ハロゲン原子、水砂塔、アルキル甚、屋機アルキル店、ここでアルキル路としては、メチル甚、エテル路、プロビル路、インプロビルは、メチル甚、エチル路、プロビル路、インプロビルは、メチル甚、エチル路、プロビル路、インプロビルは、メチル路、のロ域アルキル路を挙げることができか。 アルコキン原子 アルコキン場を挙げることができる。 アルコキン原子、アルコキン集を挙げることができる。アルコキン原子、アルコキン集を挙げることができる。アルコキン原子、アルコキン集を挙げることができる。アルコキ

ジ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロボキシ基、プトキシ基等の炭素数1~4個のものを維げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が発げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フク素原子、灰素原子等を挙げることができる。「0085」以下、一般式(III-b)における晩穀の構造の具体例として、Xを除く来畑の構造の具体例を以下にデナが、本況所の内容がこれらに限定されるものではない。

e 40 [0086]

(56)

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0H

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH3

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH3

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0H

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH3

-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH2-0-CH2CH3

-0-съсн-0-съсн-0-сн<sub>3</sub>

-0-CHCH2-0-CHCH2-0-CH3

--0--CH2CH--0--CH3CH--0--CH3 CH3 CH3

-0-CH2CH2-(0-CH2CH2)-0-CH3

-0-CH2CH2 (0-CH2CH2),0-CH3

{0088} [{k40} 構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本発明 【0087】以下、一般式(III-c)で示される繰り返し の内容がこれらに限定されるものではない。

**秋明2000-338674** 30 C-0-CH2CH2-0-C-CH2CH2-C-NH-SO2-CH3 (8) C-0-CH2CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH3 (1) (2) C-NH-SO2-CH3

[0089]

[641]

[0090]

[{£42]

C-0-CH2CH2-0-C-NH-SO2-CH3

(15)

[0093]

(化44)

ċ-0-сн₃сн₃-sо₃-о-сн₃-ċ-сн₃

3

, C-0-CH2CH2-NH-C-NH-SO2-

Ξ

G-O-CH2CH2-NH-G-NH-SO2-CH2(CH3)6CH3 (13)

(27)

C-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-O-CH-CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>

ε

\* [{£43]

8

.C-0-CH2CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH(CH3)2

2°C-0-CH2CH3CH3-203-NH-203-0

9

, C-0-CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH3

С-0-СH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-О-СH-СH<sub>3</sub>

8

,C-0-CH,CH,CH,-SO,-0-CH-CH,CI

ප

с́-0-сн,сн,сн,-s0,-0-

3

9

с-0-сн<sub>2</sub>сн<sub>2</sub>-so<sub>2</sub>-ин-so<sub>2</sub>-/ °о

Ξ

(12)

定されるものではない。 【0092】

(28)

特別2000-338674

-0-CH2CH2-SO2-0-CH-CH2OCH

3

-0-CH2CH2-SO2-0-CH-CH3

9

3 -0-CH2CH3-SO3-0-CH-CH3CH

3 10. 1-J -0-CH<sup>2</sup>CH<sup>3</sup>-20<sup>3</sup>-(

-0-CH2CH3-SO1-0-

(15)

-0-CH2CH2CH3-SO3--011

33

[化45]

**時間2000-338674** 3 -0-CH3CH3CH3-SO3-0-CH3-C-CH3 9

-0-CH2CH2CH3-0-

9

-0-CH3CH3CH3-SO3-0-

9

.(u). C-0-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>-0-CH--CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, (18) ::: .:. H2 -0-CH,CH,CH,-SO,-0 CH<sub>3</sub>=C

2-0-CH,CH,CH,-50,-0 CH3-C

3

ては、フッ葉原子梅のハロゲン原子、鼓幕数1~4個の もよい、フェニル茲、トルイル茲、メシチル茲、ナフチ ル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基とし ボロニル類、インボロニル猫、メンチル猫、モルボリノ **基、4ーオキソシクロヘキシル基、個換基を有していて** アルコキン茲等が好ましい。 [0095] →般式(III-b)において、Ri~Riiとして は、水素原子、メチル基が好ましい。Rとしては、水業 1~6が好ましい。一般式(III-c)において、Rいとし 喜、プチレン基等のアルキレン基が好ましく、Rnとし 原子、農業数1~4個のアルキル基が好ましい。mは、 ては、単結合、メチレン基、エチレン語、プロピレン

[0096] 本発明においては一般式(III-a)~一般式 (111-4)の中でも、一段式(111-4)、一段式(111-4)で示 される繰り返し単位が好ましい。 Ş

キル甚、シクロプロピル甚、シクロヘキシル基、樟脳機

ては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10個のアル

基等の環状アルキル基、ナフチル盐、ナフチルメチル甚 が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、エステル結 合、炭素数1~6個のアルキレン基、あるいはそれらの

必要要件である解像力、耐熱性、吸収等を関節する目的 に、ドライエッチング耐性や環準現像液適性、基板密整 件、フジストプロファイル、さらにレジストの一般的な で領々な単量体繰り返し単位との共血合体として使用す 【0097】 (ロ) アルカリ可格在抽幅は、上記以外

【0098】このような繰り返し単位としては、以下の ような単量体に相当する繰り返し単位を挙げることがで きるが、これらに限定されるものではない。これによ ることができる。

[0094]

8

シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、

チル基、オクチル基毎の炭茶数1~8個のアルキル基

しては、屋換基を有していてもよい、メチル茲、エチル

甚、プロピル基、インプロピル茲、プチル茲、ネオペン

は、**炭素数1~4個のアルキレン基が好ましい。**Rneと 組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステ

ル結合である。 - 位式(III-d)において、R16として

熔性基週択)、(5)未露光郎の基板への密着性 対する溶解性、(2) 製膿性(ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4)膜へり(観砕水性、アルカリ可 り、前記胡淵に要求される性間、特に(1)資布容別に

ベンジパメタクリレート、クロルベンジパメタクリレー **エチパメタクリレート、プロアパメタクリレート、イン** 基等がある。)、N、Nージアルキルアクリルアミド は炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル 5ーヒドロキシベンチルメタクリレート、2、2ージメ い。) メタクリロート (例えばメチルメタクリワート、 リレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート学); ート、トリメチローラブロスンホノアクリフート、ペン ロピルアクリレート、5ーヒドロキシベンチルアクリレ キシエチルアクリレート2,2-ジメチルヒドロキシブ 殷エチパヘキシパ、アクリル殷オクチパ、アクリル戲! 殻メチル、アクリル殻エチル、アクリル殻プロピル、ア 0のものが好ましい) アクリレート (例えば、アクリル 類、例えばアルキル(アルキル基の版素原子数は1~) 盤、メタクリハアミド類、アリハ化合物、アニルエーテ エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド ミド、Nーアルギルメタクリルアミド (アルギル基とし ルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、Nーヒ はメチル基、エチル基、ブチル基、インブチル基、エチ 甚、オクチル茲、シクロヘキシル茲、ヒドロキシエチル 基、プロアル基、プテル基、ローブテル基、ヘブテル ド、N-アルキルアクリルアミド、 (アルキル塔として ト、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等); チロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリ チルー3ーヒドロギシプロピルメタクリレート、トリッ タクリレート、4ーヒドロキシノチバメタクリレート、 ト、オクチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメ シルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、 プロアバメタクリレート、アミバメタクリレート、 ヘギ 【0100】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル ート、メトキウベンジグアクリレート、フパフリグアク タエリスリトーパモノアクリレート、ベンジパアクリレ しーオクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロ クリラ蝦アパラ、アクリス殴ジクロヘギジア、アクリガ 和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。 ル類、ピニルエステル類等から遺ばれる付加重合性不飽 このような共耳合単量体としては、例えば、アクリル層 ナセトナミドエチルーNーアセチルアクリルアミド特 ; ドロキシエチルーNーメチルアクリルアミド、Nー2ー (アルキル岩としては炭素原子数1~10のもの、例え トールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレー (6) ドライエッチング単位、の核関数が可能となる。 (アルキル基の政共原子数は1~10のものが好まし 【0099】 具体的には、例えばアクリル酫エステル 【0102】メタクリルアミド類、例えばメタクリルア 【0101】アクリルアミド類、例えばアクリルアミ ö â 8

> 基、プロスル基、プテル数等)、Nーヒドロキシエチル チパ格、ツクロヘキツパ格等がある。)、N, Nージア ル椹、 1 ープチル椹、エチルヘキシル椹、ヒドロキシエ ーNーメダグメダクリプア: ド降: ハキハメタクリハアミド (アハキハ塩としてはエチハ ては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル甚、エチ

酸アリル等)、アリルオキシエタノール等; リン酸ブリル、安息脊酸ブリル、ブセト酢酸ブリル、乳 リル、ラウリン殻アリル、パルミチン酸アリル、ステア (例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸ア 【0103】アリル化合物、例えばアリルエステル類

テル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチル ル、1ーメチルー2、2ージメチルプロピルビニルエー ルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロン テル、2ーエチパグチパピニルエーデル、ヒドロキシェ キシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテ **ピニルエーテル、メトキシエチルどコルエーテル、エト** エーティ (空えばヘキシハアコパエーティ、ギクチハア **ルフリルドコルエーテル枠):** アミノエチグアニグエーテグ、ブチグアミノエチグアニ チグアコグエーテグ、ジエチワングリコーグアコグエー ニルエーテル、 デシルとニルエーテル、エチルヘキシル 【0104】ビニルエーテル類、例えばアルギルビニル

クテート、ピコルーBーフェコルプチレート、ピコルシ ルカプロエート、ビニルクロルブセテート、ビニルジク クロヘキシバガバボキシワート時: トキシブセテート、ビニルブセトブセテート、ビニルラ ロルアセテート、ヒニルメトキシアセテート、ヒニルブ ト、アコグジエチグアセテート、アコグベワート、アコ ト、アコルインプチワート、アコルトリメチルアセテー 【0105】 ピニルエステル版、例えばピニルプチレー

合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。 ができる。その他にも、上記値々の繰り返し単位と共盛 等);フャール殻のジアルキルエステル類(例えばジブ 般的に嬰請される解像力、崩熱性、感度等を調節するな ストプロファイルの钼密依存住、さらにはレジストに一 メタクリロニトリル、ケレイロニトリル等を挙げること 殿、熊大トフイン駅、トワイペド、アクリロコトリア、 何アクリス板、メタクリス機、クロトン板、イタロン チルフャレート等)又はモノアルギルエステル類:その 数ジメチス、イタロン数ジエチス、イタコン数ジンチス めに適宜設定される。 イエッチング副位、標即現像液路位、基板密着位、アジ り返し単位精道の含有モル比は、酸価、レジストのドラ 【0106】 イタコン欧ジアルキル類(例えばイタコン [0107] (ロ) アルカリ可溶性樹脂において、各様

単位中10~10モル%であり、好ましくは15~6m 可啓性甚を有する繰り返し単位の含有量は、金繰り返し I)~(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ 【0108】 (ロ) アルカリ可溶性増脂中、一般式 (p

> は25~65モル%、更に好ましくは30~60モル% 式(111)で表される繰り返し単位の含有量は、通常全単 %である。また、(ロ)アルカリ可溶性性樹脂中、一般 全繰り返し単位中、0. 1~25モル%であり、好まし モル%、更に好ましくは20~60モル%である。ま モル%であり、好ましくは0. 5~25モル%、更に幻 である。また、(ロ)アルカリ可溶性性樹脂中、一般式 量体繰り返し単位中20~10モル%であり、好ましく た、一般式 (II) で表される繰り返し単位の含有量は、 ましくは1~20モル%である。 量は、通常全単量体繰り返し単位中の、 1モル%~30 (III-a)~一般式(III-d)で表される繰り返し単位の含有 くは0.5~22モル%、更に好ましくは1~20モル

水素構造を含む基で保護されたアルカリ可溶性基を含有 の性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に **する繰り返し単位及び一般式 (II) で表される繰り返し** は、一般式 (p1)~ (pV1) で表される脂環式以化 しく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましく 単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ま **ムへ繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所頒のレジスト** 

好ましい範囲に開整される。 る一方で、現像性等が低下し、これらのパランスにより により、ポリスチャン標準で、好ましへは1,000~ であり、直量平均分子量は大きい穏、耐熱性等が向上す 0、物に好ましくは2,500~100,000の範囲 0,000、更に好ましくは2,000~200,00 貴Mwは、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー法 1,000,000、より好ましくは1,500~50 【0110】(ロ)アルカリ可溶性樹脂の底量平均分子

樹脂は、常弦に従って、例えばラジカル具合弦によっ て、合成することができる。

99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.9 物全体中の筋加量は、全レジスト固形分中40~99. スト組成物において、(ロ) アルカリ可溶性樹脂の組成

界面活性剂、光增感剂、有限塩基性化合物、及び現象的 に対する符解性を促進させる化合物等を含有させること に応じて更に殷分解性俗解阻止化合物、柴料、可粗剂。 【0113】本発明のポジ型レジスト組成物には、必要

か、あるいは2種以上を含有することができる。これら 原子と珪素原子の阿力を含有する界面活性剤のいずれ は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有し フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素 てもよい。木弘川のポジ型フォトレジスト組成物には、

る。またポリシロキサンポリケーKP-341 (信ಡ化学工 面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができ 103、104、105、106 (旭硝子 (株) 奴) 等のフッ素系界 本インキ (株) 製)、サーフロンS-382、SC101、102.

は80モル%以下である。 【0109】また、上記更なる共和合成分の単数体に基

【0111】本発明に用いられる (a) アルカリ可溶性

7 重量%である。 【0112】本発明の選禁外級ロ光用ポジ型フォトレジ

【0114】本発用のボジ型フォトワジスト組成参に

8

你朋2000-338674

製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08 (大日 (株) 與)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株) として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成 まま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤 性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をその 834号、竹閒平9-54432号、竹閒平9-5988号記載の界面店 号、特別昭63-34540号、特別平7-230165号、特別平8-62 61-226746号、特別第61-226745号、特別和862-170950 の界面活性剤として、例えば特別型62-36663号、特別昭

**煮 (株) 製) もシリコン系界面括性利として用いること** の固形分を基準として、適常の、001重量%~2重量 【0115】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中

分100度最節当たり、通常、2度最節以下、好ましく の他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の間形 のポリオキシエチレンソルアタン間別数エステル質等の ステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタン レート、ソルピタンモノパルミテート、ソルピタンモノ プロパフンプロックロボリャー数、ソラスタンモノワウ ルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシ ンオクチルフェノーグエーテス、ポリオキシエチワンノ オキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレ ーテル、ポリオキシエチフンポフイバエーテバ降のポリ レンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエ ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチ 用することのできる界面活性剤としては、具体的には、 つかの組み合わせで抵加することもできる。 上記値に使 らの界面活性剤は単独で筋加してもよいし、また、いく %、好ましくは0.01度量%~1度量%である。これ **ブレート、ポリギキシスチワンンパアタントリギフスー** ビタン間別段エステル類、ポリギキシエチ アンソルビタ トリオつユート、ソルピタントリステアレート等のソル **リウフェノーグメーア / 森のボリ 4 4 シメ 4 フンア / ケ** ト、ポリメキシエチレンソルピタントリステアレート等 パルミテート、ポリオキシエチフンンパアタンモノステ ンキノラウレート、ポリオキシエチレンソルピタンキノ /ニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これら

は1風景師以下である。 合物は、下記構造を有する合質素塩基性化合物が挙げら 【0116】本苑明で用いることのできる有機塩基性化

[0117]

:: (A)

-31-

ö

甚、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6の くは非質換のアリール基であり、ここでR\*\*\*とR\*\*\*は ヒドロキシアルキル基または炭寮数6~20の筐換もし [0118] ここで、R\*fo、R\*f\*およびR\*f\*は、同 一または異なり、水紫原子、炭紫数1~6のアルキル 互いに結合して概を形成してもよい。

[0119]

(C) ::

は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示

ケキケアリジン、国役もしへは米国校のアミノアロリジ しくは未置換のピラブリン、躍換もしくは未僅換のピペ ラジン、屋換もしくは米屋換のアミノモルフォリン、筐 更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の 原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキル アミノ基を有する化合物である。好ましい具体例として は、個換もしくは未個換のグアニジン、個換もしくは未 ン、国換もしくは未回換のインダーゾル、回換もしくは 国換もしくは米国換のピリミジン、団換もしくは未留換 のプリン、屋換もしくは未置換のイミダゾリン、屋換も **換もしくは未置後のアミノアルキルモルフォリン等が挙** げられる。好ましい⑫換基は、アミノ甚、アミノアルキ ル菇、アルキルアミノ苺、アミノアリール苺、アリール アミノ茲、アルキル茲、アルコキシ茲、アシル茲、アシ 特に好ましくは、僅換もしくは未置換のアミノ基と窒素 重換のアミノビリジン、屋換もしくは未屋換のアミノア **米質故のピラゾール、質換もしくは未質故のピラジン、 盗森原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、** ロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、

ミノピリジン、4ーアミノピリジン、2ージメチルアミ **ルビリジン、2ーアミノー5ーメチルビリジン、2ーア** ン、1, 1ージメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, ー テトラメチルグアニジン、2ーアミノビリジン、3ーア ノビリジン、4ージメチルアミノビリジン、2ージエチ ルアミノビリジン、2- (アミノメチル) ビリジン、2 しアミノーコーメチルピリジン、2ーアミノー4ーメチ [0121] 好ましい具体的化合物として、グアニジ **木鼓基、シアノ基である。** 

-2, 2, 6, 6ーテトラメチルピペリジン、4ーピペ アミノエチル) ピロリジン、ピラゾール、3ーアミノー **5-メチルピラゾール、5-Tミノー3-メチル-1-**ジアザビシクロ (4, 3, 0) ノナー5ーエン、1, 8 2, 4, 5ートリフェニルイミダゾール、Nーメゲルモ クモルホリン、N-ヘンジグモルポリン、シクロヘキツ ルモルホリノエチルチオウレア (CHMETU) 毎の3 松モルホリン誘導体、時間平11-62575号公額に に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるもの ン、N- (2-アミノエチル) ピベリジン、4-アミノ リジノかんリジン、2ーイミノがペリジン、1 - (2 -ル) ー5ーメチルピラジン、ピリミジン、2,4ージア ミノピリミジン、4, 6ージヒドロキシピリミジン、2 ーピラゾリン、3ーピラゾリン、Nーアミノモルフォリ ン、N- (2-アミノエチル) モルフォリン、1, 5~ ルポリン、Nーエチルモルポリン、Nーヒドロキシコチ ージアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカーワーエン、 配収のヒンダードアミン類(例えば版公報〔0005〕 ン、ピペラジン、N - (2 - Tミノエチル) ピペラジ ミノー6ーメチルピリジン、3ーアミノエチルピリジ ン、4ーアミノエチルピリジン、3ーアミノピロリジ pートリルピラゾール、ピラジン、2- (アミノメチ 2 2

リン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピ リダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モル n (4, 3, 0) ノナー5ーエン、1, 8ージアザビシ U、ビス (1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチルー4ーピ へキサメチレンテトラミン、4,4ージメチルイミダン **ホリン盥、ピス(1,2,2,6,6ーペンタメチルー** 4 - ピペリジル) セパゲート等のヒンダードアミン類等 を挙げることができる。中でも、1、5ージアザビシク ザビンクロ [2, 2, 2] オクタン、4ージメチルアミ [0122] 特に好ましい具体例は、1,5ージアザビ ロ[2.2.2]オクタン、4ージメチルアミノビリジン、 **クロ [5, 4, 0] ウンデカー7ーエン、1, 4ージア** ロ[5.4.0]-1-ウンデセン、1,4ージアザビシク シクロ[4.3.0]ー5-ノネン、1,8-ジアザビシク ノビリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMET ペリジル)セスゲートが好ましい。

0.01~5重量%である。0.001蛋量%未満では 【0123】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ るいは2種以上組み合わせて用いられる。含蜜素塩基性 化合物の使用量は、既光性樹脂組成物の全組成物の固形 分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは 上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。— 方、10 重量%を超えると感度の低下や非露光節の現像

\$

こで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シ [0124] 本発明のポジ型レジスト組成物は、上配各 成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。こ

ラ、プラガン翌 H F グ、プラガン数プログル、N、Nー レングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ -ルモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エ チル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシブロピオン酸 メサル、エトキシブロピオン殻エチル、ピルピン殻メチ チルピロリドン、テトラヒドロンラン特が好ましく、こ **ゝーンチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレング** しューケホノメゲルエーテル、エチァングリコーグホノ エチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチ ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nーメ クロヘキサノン、シクロペンタノン、2ーヘブタノン、 れらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

盤エチル、メトキシブロピオン殻メチル、エトキシブロ 【0125】上配の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、ャーブチロラクトン、エチレングリコール モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテ しト、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロ ピレングリコールモノエチルエーテル、乳殻メチル、乳 ピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロ フランを挙げることができる。

[0126] 本発明のこのようなポジ型レジスト組成物 は基板上に強布され、韓膜を形成する。この強膜の膜厚 必要により、市阪の無機あるいは有機反射防止酸を使用 は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、 することができる。

毎の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜 する。有機反射防止膜としては、例えば特公平7~69 611配数のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒ 吸光剤からなるものや、米国特許5294680配線の **吟聞平6-118631記袋の側脂パインダーとメチロ** 18656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を /ン茶吸光剤からなるもの、特闘平8-179509配 **娘のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を怒加し** [0127] 反射防止膜としては、チタン、二酸化チタ ン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、ローシリコン 置、CVD装置、スパックリング装置等の設備を必要と 同一分子内に有するアクリル協脂型反射防止膜、特間平 8 — 8 7 1 1 5 記載のメチロールメラミンとペンソフェ DUV-40シリーズ、シプァー対数のAC-2、AC **−ルメラミン系熱架協剤を含有するもの、特朗平6−1** たもの等が挙げられる。また、有機反射防止艇として、 ゲリューワーサイエンス社型のDDV30シリーズや、 型が用いることができる。前者は限形成に真空蒸着装 館水マレイン酸共国合体とジアミン型吸光剤の反応物、 ド変性メラミン樹脂との稿合体、アルカリ可溶性樹脂 - 3等を使用することもできる。

【0128】上記レジスト液を精密集積回路祭子の製造

学問2000-338674

3

こ使用されるような私債 (例:シリコン/二酸化シリコ ン被覆)上に(必要により上配反射防止膜を設けられた **基板上に)、スピナー、コーター等の適当な쉅布方法に** より強布後、所定のマスクを通して臨光し、ベークを行 い現像することにより良好なレジストバターンを得るこ とができる。ここで臨光光としては、好ましくは150 nm~250nmの液長の光である。具体的には、Kr Fエキシャレーザー (248nm)、ArFエキシャレ ーザー (193nm)、Frエキシマレーザー (157

nm)、X袋、筒子アーム砂が捧げられる。

[0129] 現像液としては、水餡化ナトリウム、水酸 頃、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三 化カリウム、故位ナトリウム、ケイ砂ナトリウム、メタ ジエチルアミン、ジーローブチルアミン苺の筋ニアミン アミン類、ジメサルエタノールアミン、トリエタノール アミン袋のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニ ウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキ シド等の筋四級アンキョウム塩、パロール、パヘリジン 等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用すること エチルアミン、ロープロピルアミン等の肌ーアミン類、 ケイ散ナトリウム、アンモニア水等の無値アルカリ題、 ができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール 類、界面活性剤を適当量添加して使用することもでき 2

| |実施例| 以下、本発明を実施例によって更に具体的に 以明するが、本発明は以下の奥施例に限定されるもので [0130] はない。

(観脳の合成)

2-エチルー2ーアダマンチルメタクリレート、ブチロ ラクトンメタクリレート、3ーヒドロキシアダマンチル メタクリレートを42/48/100割合で仕込みN.ド ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に し、3時間提伸した。反応終了後、反応液を窒温まで冷 /10でもった。また、GPC図応により求めた譲替が 上記合成例と同様の操作で下数に示す組成は、分子量の 〒ジメチルフセトアミド10mLに정下した。 斑下棒フ た。CいNMRから求めたポリャー組成比は36/54 これを盗案雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したM. た。この路頂に和光棹藻製V-65を2mo1%加え、 却し、蒸쓉水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収し リスチレン位揮の田魚平均分子南は9600であった。 密解し、固形分徴度20%の格後100mlを国毀し 後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mols数加 2、3、4は構造式の左からの順路を投す。 合成例 (1) 樹脂1の合成 8

8

-34-

特別2000-338674 68

-35-

-36-

(;;;;,z (;,;;,z

**時間2000-338674** 

(

2

9100 | 乗り返し単位 | 乗り返し単位 | 繰り返し単位 | 繰り返し単位 | 4 (mo 1%) 3 (mo 1%) 2 (mo 1%) 5 0 1 (шо1%) 43 36

[欧光性組成物の調製と評価] 上配合成例で合成した表 2に示す樹脂をそれぞれ1.48と、光散発生剤である トリフェニルスルホニウムトリフレート0. 2 8を配合 [0135] 斑褐色1~10

-1.0~+1.0まで変化された壁に最くりむずに残

っている信留を聞んた。

[0137]

[聚2]

スト組成物を調製した。

[0136] (評価試験) 得られたボジ型フォトレジス 型を120℃で90秒間行い、2、38%のテトラメチ について、以下のように茁立パターンのデフォーカスラ フォトレジスト観を作成し、それにAFFエキシャレー ザー (故長193nm, NA=0. 6の1S1社製Ar

華 KEN 4 发热例 1 実施例2 灰烙研3 XKM B KING 6 實施99.8 莱梅西?

◆国立5小のDOF:西立5小のf'7r-1スタチィュ-ト'を数す。

安路例9

SC26R BC43R BC48R BC49R

BCS3R BCS8R CA05 CA06

[0138] 投2の結果から明らかなように、本発明の を始めとする遺珠外袋を用いたリングラフィーに好適で ポツ型フジスト超収をはみのすべたにして下街店がにへ レベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー解光

[0139]

【珞明の効果】本発明は、遺紫外光、特にArFエキシ **トレーザー光に好適や、茁ロラインのデフォーカスラチ** チュードが優れ、得られるレジストパターンプロファイ ルが優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

し、それぞれ固形分14位量%の割合でプロピレングリ

として、特別平11-109632号公報において、実施例1に 20 用いた樹脂をຝ脂R1とし、上記と同様してポジ型レジ 0. 1ヵmのミクロフィルターで補過し、取植倒1~1 0のポジ型レジスト組成物を開製した。また、比較例1 コールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、

30 ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリ ト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に沓 布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4mのポジ型 Fステッパーで露光した) で露光した。露光後の加熱処 ンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これら **チチュードと政度を評価した。これらの評価結果を殺2** に示す。 [既度] O. 15 μ m のパターンを解像できる **最小臨光量を臨度とし、実施例1のその感度を1として** 相対臨光量を認度として示した。

フロントページの観ぎ

にして、0. 15 mmの型立ラインを形成し、得られた **町立ラインをSEMで観察し、戯光の間のフォーカスを** 

[孤立ラインのデフォーカスラチチュード] 上配のよう

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フィルム株式会社内 育合 利明 (72) 発明者

Fターム(参考) 2HD25 AA02 AA03 AA04 AB15 AB16

AB17 ACO4 ACO8 ADO3 BEO0 CB15 CB41 CB43 CB45 CB52 BEO7 BEO8 C806 CB13 CB14

BC111 BC121 BE041 BF011

4,0002

BG011 BG041 BG051 BG071 BG101 BG111 BG131 BH021 CF271 CH051 EB116 EB146 ED076 EH146 ES006 EU186

EU216 EV216 EV296 EV306

EV316 FD200 FD310 GP03

4J100 ABOTR AJ02R AL08P AL080 ALOSR ANITR BAO2P BAO2R BAO3P BAO30 BAO3R BAO4P

BAOGR BAOBR BA11R BA12P BA37R BA38R BA40P BA400 BAO40 BAO5P BAO5R BAO6F BA12R BA14P BA140 BA15P BA200 BA23P BA230 BA34R BA41P BA410 BA55R BA58R BASSR BB01P BB010 BB01R BB03P BB05P 88050 BB07P BAISR BAIGP BAIGO BA206 BB070 BC02P BC04P BC04F SCO7P BCO7R BCO8P BCO8R 3C09P BC090 BC12P BC23F

-38-

## THIS PAGE BLANK (USPTO,